Über
Derivate des Dithioäthylens.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

HANS BENZINGER

AUS

KÄFERTAL-MANNHEIM.

ACAD. LUDOVIC. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

SPEYER & KAERNER

Universitätsbuchhandlung.

1910.

Prodekan:
Geh. Rat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

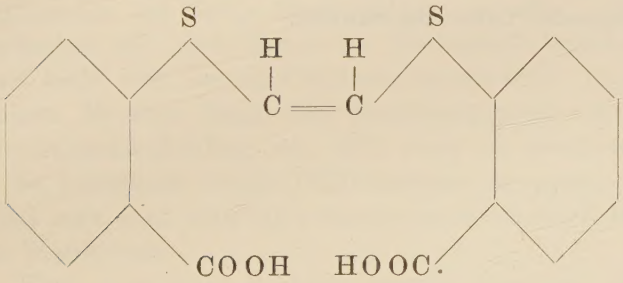
https://archive.org/details/IA41543126_0078

Einleitung.

Durch eine Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.*) wurde ein neues Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Thioindigoreihe bekannt.

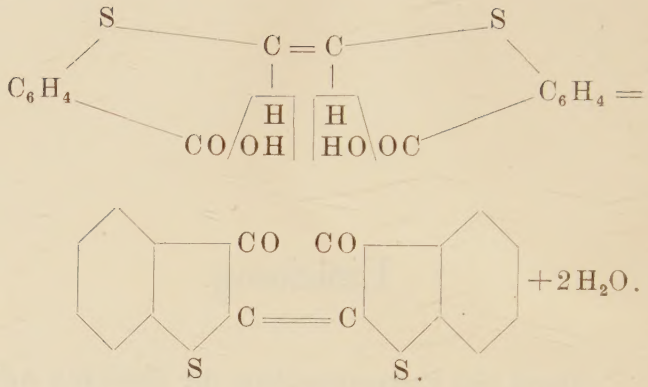
Zu diesen Farbstoffen gelangt man nach diesem Verfahren auf folgendem Wege.

Durch Einwirkung von Dihalogenäthylen auf Thiosalicylsäuren entstehen Äthylen-bis-thiosalicylsäuren vom Typus



Solche substituierte Thiosalicylsäuren werden der Kondensation zweckmäßig mittels saurer Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfosäure, Phosphorsäureanhydrid, Aluminiumchlorid, Chlorzink usw. unterworfen.

*) Chem. Zentralblatt 1909. 605. Pat.-Nr. Kl. 22 c. 205 324.



Auf Veranlassung von Herrn Professor E. Fromm habe ich das Dichloräthylen, welches jetzt im Handel leicht zu erhalten ist, auf eine Reihe von Merkaptiden einwirken lassen und dabei festgestellt, daß dieses Dihalogenid auf andere Merkaptide in derselben Art wie auf das Thiosalicylsäuremerkaptid einwirkt. Die Eigenschaften und Reaktionen dieser Stoffe werden im Folgenden näher beschrieben.

Experimenteller Teil.

Diäthyldithioäthylen.

$$2\,C_2H_5 \cdot SK + C_2H_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot \overset{H}{\underset{|}{C}} : \overset{H}{\underset{|}{C}} \cdot S \cdot C_2H_5 + 2\,KCl\,.$$

12,4 g Äthylmerkaptan*) werden in einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol gelöst und tropfenweise mit 9,6 g Dichloräthylen versetzt. Das Merkaptan soll sich immer im Überschuß befinden, damit nicht etwa nur ein Chloratom ersetzt wird. Nach wenigen Minuten fängt das Reaktionsgemisch unter Chlorkaliumabscheidung an, sich stark zu erwärmen. Ist die berechnete Menge Dichloräthylen zugegeben, so erhitzt man noch eine halbe Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade.

Nach beendigter Reaktion versetzt man mit viel Wasser. Das Diäthyldithioäthylen scheidet sich dabei als Öl ab. Man trennt es im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit und äthert letztere aus. Nach dem Verdunsten des Äthers unterwirft man den Rückstand mit dem vorher abgeschiedenen Öl der fraktionierten

*) Das Präparat verdanke ich der Güte der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Destillation. Bei gewöhnlichem Druck findet dieselbe unter Zersetzung und starker Schwefelwasserstoff-Entwicklung statt. Unter 13 mm dagegen erhält man nach einem geringen Vorlauf ein konstant bei 107° übergehendes, wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl, dessen widerlicher Geruch stark zum Brechen reizt.

0,2046 g Substanz gaben 0,3647 g CO_2 und
0,1499 g H_2O,
0,1760 g „ „ 0,5558 g $BaSO_4$.

$C_6H_{12}S_2$ (Mol.-Gew. 148,2).

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,58 %	48,61 %
H	8,15 %	8,19 %
S	43,27 %	43,36 %
	100,00 %	100,16 %.

In einem später zu beschreibenden Versuche gelang es, an die Doppelbindung eines analogen Stoffes zwei Atome Brom anzulagern.

Auch das Diäthyldithioäthylen nimmt in Chloroformlösung Brom lebhaft auf, in diesem Falle ist es allerdings nicht gelungen, ein reines Dibromid zu isolieren, das folgender Gleichung entsprechen würde:

$$C_2H_5 \cdot S \cdot \overset{\overset{H}{|}}{C} : \overset{\overset{H}{|}}{C} \cdot S \cdot C_2H_5 + Br_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} \cdot \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} \cdot S \cdot C_2H_5,$$

denn der bei dieser Reaktion entstehende Stoff stößt schon während der Reaktion Bromwasserstoffdämpfe

aus und zersetzt sich bei allen Reinigungsversuchen lebhaft.

Man versuchte deshalb diesen Stoff dadurch in eine beständigere Form überzuführen, daß man ihn gleich nach seiner Entstehung mit Natriummerkaptidlösung umsetzte.

Ein etwaiges Dibromid der obigen Formel konnte in diesem Falle das Tetraäthylmerkaptal des Glyoxals liefern.

$$C_2H_5 \cdot S \cdot \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} \cdot \underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} \cdot S \cdot C_2H_5 + 2\,C_2H_5SNa$$

$$= C_2H_5 \cdot S \cdot \underset{\underset{C_2H_5 \cdot S}{|}}{\overset{\overset{CH}{|}}{CH}} \cdot S \cdot C_2H_5 + 2NaBr.$$

Obwohl in einem weiter zu beschreibenden Falle die ganz analoge Reaktion ohne weiteres und ganz glatt geglückt ist, ist es in diesem Falle nicht gelungen, einen entsprechenden Stoff zu isolieren.

Gibt man obige Dibromidlösung zu einer alkoholisch alkalischen Lösung von Äthylmerkaptan, so findet wohl unter Bromkaliumabscheidung eine stürmische Reaktion statt, aber das Öl, das nach beendigtem Prozesse, nach dem Verdampfen des Alkohols und des Chloroforms zurückbleibt, ist noch halogenhaltig, und es gelingt nicht, durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck eine einheitliche Substanz zu isolieren.

Das gesuchte Merkaptal hätte man vielleicht auch erhalten können, indem man auf eine alkalische Äthylmerkaptidlösung Tetrachloräthan einwirken ließ.

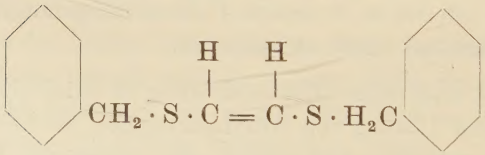
$$4\,C_2H_5 \cdot SNa + C_2H_2Cl_4 = C_2H_5 \cdot S \cdot \begin{array}{c} CH \\ | \\ S \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \cdot \begin{array}{c} CH \\ | \\ S \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \cdot S \cdot C_2H_5 + 4\,NaCl.$$

Aber auch hierbei erhält man ein stark halogenhaltiges Öl, das unter 15 mm bei 130—135° übergeht und dessen Analyse ungefähr mit einem Stoff übereinstimmt, der nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$3\,C_2H_5 \cdot SNa + C_2H_2Cl_4 = C_2H_5 \cdot S \cdot \begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ S \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \cdot \begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ Cl \end{array} \cdot S \cdot C_2H_5 + 3\,NaCl,$$

sich also vom Tetrachloräthan derart ableitet, daß nur drei Chloratome durch Merkaptanreste ersetzt sind.

Dibenzyldithioäthylen.



$$CH_2 \cdot S \cdot \overset{\overset{H}{|}}{C} = \overset{\overset{H}{|}}{C} \cdot S \cdot H_2C$$

37 g ganz reines, nach der Vorschrift von Märcker*) dargestelltes Benzylmerkaptan werden mit 400 ccm einer 7 ½ %igen alkoholischen Kalilauge unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und langsam 20 g Dichloräthylen aus dem Tropftrichter zugegeben. Weniger Alkohol als oben angegeben darf man nicht anwenden, da man sonst ein schmieriges Reaktionsprodukt erhält. Es

*) A. 136, S. 75 und 140, S. 89.

beginnt bald Chlorkalium sich abzuscheiden. Nach siebenstündigem Kochen ist der Prozeß zu Ende. Die anfangs farblose Flüssigkeit ist hellrot geworden. Man filtriert heiß von dem abgeschiedenen Chlorkalium ab und läßt erkalten. Hierbei scheidet sich das Dibenzyldithioäthylen in schönen weißen Nadeln ab.

Man kristallisiert aus nicht zu wenig Alkohol oder Eisessig um und erhält so lange schneeweiße Nadeln vom F. P. 61°.

0,0966 g Substanz gaben 0,2500 g CO_2 und 0,0514 g H_2O,
0,1172 g „ „ 0,2022 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}S_2$ (Mol.-Gew. 272,23).

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,55%	70,58%
H	5,92%	5,93%
S	23,55%	23,68%
	100,02%	100,19%.

Trockene Destillation des Dibenzyldithioäthylens.

Von Interesse war es, festzustellen, ob vielleicht das Dibenzyldithioäthylen bei der trockenen Destillation in ähnliche Zersetzungsprodukte zerfällt, wie das von Fromm und Achert*) trocken destillierte Benzyldisulfid, oder ob die Zersetzung nach einer anderen Richtung verläuft.

In einer weithalsigen Retorte mit vorgelegtem kurzen Liebigschen Kühler wurde fein gepulvertes und absolut trockenes Dibenzyldithioäthylen im Ölbade langsam erhitzt. Bei 210° tritt schwache Schwefelwasserstoff-

*) Ber. 1903, Bd. 36. I, S. 534.

entwicklung ein, die man mit „Bleipapier“ nachweisen kann. Zu gleicher Zeit beginnt ein rot gefärbtes Öl zu destillieren. Nach ungefähr 3 Stunden ist die Schwefelwasserstoffentwicklung sehr stark geworden. Nach Verlauf von weiteren 7 Stunden geht fast kein Öl mehr über, aber an seiner Stelle beginnt ein fester Stoff zu sublimieren, der im Halse der Retorte und im Kühler strahlig erstarrt. Geht kein Öl mehr über, so erhitzt man den verharzten und verkohlten Rückstand mit freier Flamme. Aber es läßt sich nur noch eine geringe Menge eines festen Stoffes übertreiben. Die übergegangene Flüssigkeit wird mit gespanntem Wasserdampf behandelt, wobei ein farbloses Öl überdestilliert und ein harziger Rückstand zurückbleibt. Das übergegangene Öl wird mit Äther aufgenommen und letzterer mit Natronlauge ausgeschüttelt, wobei ein Teil des Öls in die Natronlauge geht, während der andere Teil in Äther gelöst bleibt. Man trennt beide Flüssigkeitsschichten, versetzt die Natronlauge bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure und nimmt wieder mit Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers in den beiden Portionen erhält man zwei helle Flüssigkeiten.

Das in der Natronlauge unlösliche und in Äther gebliebene Öl erwies sich durch Siedepunkt und Analyse als Toluol. Nach wiederholt fraktionierter Destillation zeigt das Präparat einen Siedepunkt von 110°.

0,1463 g Substanz gaben 0,5223 g CO_2 und 0,1168 g H_2O.

C_7H_8 (Mol.-Gew. 92,08).

	Berechnet:	Gefunden:
C	91,23%	91,14%
H	8,77%	8,87%
	100,00%	100,01%.

Die zweite Flüssigkeit erwies sich durch Geruch und Siedepunkt als Benzylmerkaptan. Es geht konstant bei 194° über. Zur näheren Identifizierung wurde es in das Benzyldisulfid übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Merkaptan in Natronlauge gelöst und mit überschüssigem Ferricyankalium versetzt, wobei sich das gebildete Disulfid kristallinisch abscheidet. Es wurde abfiltriert, ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Weiße Blättchen, die bei 71—72° schmelzen.

Das im Retortenhals und im Kühler sitzende kristallinische Produkt wurde zur Entfernung des anhaftenden Öls auf einem Tonteller abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert. Schöne weiße, tafelförmige Kristalle, deren F. P. 124° es als Stilben erkennen ließen.

Daß in der Tat Stilben vorliegt, kann man nachweisen, indem man es in das Stilbendibromid verwandelt. Zu diesem Zwecke wird es in Äther gelöst, auf 0° abgekühlt und die entsprechende Menge Brom eingetragen. Nach einiger Zeit hatte sich ein weißer kristallinischer Niederschlag von Stilbendibromid abgeschieden, der mit Äther nachgewaschen und umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt 237° stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von Stilbendibromid überein. Aus dem harzigen Rückstand, der bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibt, konnte man durch Alkohol noch eine kleine Menge Stilben bekommen. Der in Alkohol schwerlösliche Teil des Rückstandes war zu gering, als daß man durch fraktionierte Kristallisation einen einheitlichen Stoff hätte abscheiden können.

An Zersetzungsprodukten sind also bei der trockenen Destillation des Dibenzyldithioäthylens aufgefunden worden: Schwefelwasserstoff, Toluol, Benzylmerkaptan, Stilben.

Über das Schicksal des Äthylenrestes bei dieser trockenen Destillation kann nichts ausgesagt werden. Thiophen, welches aus diesem Reste hätte entstehen

können, wurde nicht aufgefunden, indem eine Fraktion von entsprechendem Siedepunkte fehlte. Deshalb, und auch weil ein sehr großer Teil der Zersetzungsprodukte in dem rückständigen Harz stecken geblieben ist, muß von der Aufstellung einer Zersetzungsgleichung Abstand genommen werden.

Dibenzyldithioäthylendibromid.

Das Dibenzyldithioäthylen wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und in der Kälte auf je ein Molekül der Substanz ein Molekül Brom, das ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, tropfenweise zugegeben. Die Aufnahme von Brom ist beendigt, wenn die rote Farbe desselben bestehen bleibt. Das überschüssige Brom entfernt man durch Schütteln mit einigen Tropfen Natronlauge. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhält man ein zähflüssiges Öl, das beim Reiben mit einem Glasstabe kristallinisch erstarrt. Man kristallisiert das Dibromid aus Äther durch teilweises Verdunsten des Lösungsmittels um.

Lange, weiße Nadeln vom F. P. 73—74°.

Schon nach einer halben Stunde fängt das Dibromid an, sich unter Schwärzung und Entwicklung von Bromwasserstoff zu zersetzen. Unter vermindertem Druck tritt diese Zersetzung sofort ein, so daß man das Präparat nicht im Vakuumexsikkator trocknen darf.

0,1649 g Substanz gaben 0,1432 g AgBr.

$C_{16}H_{16}S_2Br_2$ (Mol.-Gew. 432,15).

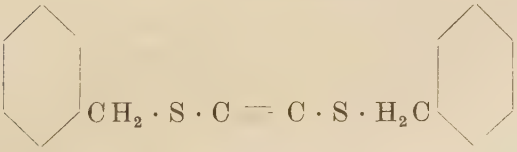
Berechnet:	Gefunden:
Br 37,01 %	36,96 %.

Es wurde auch versucht, an die Doppelbindung des Dibenzyldithioäthylens zwei Hydroxylgruppen anzulagern. Zu diesem Zwecke wurde es mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Dieser Versuch hatte indessen nicht den gewünschten Erfolg, da ein Teil unverändert zurückerhalten wurde, während der andere Teil vollständig zerstört war.

Ebenso wurde versucht, an die Doppelbindung Salzsäure anzulagern. Man löste das Dibenzyldithioäthylen in Äther und leitete in der Kälte bis zur Sättigung Salzsäure ein. Nach dem Verdunsten des Äthers erhielt man ein dickflüssiges Öl.

Dies Öl war weder zum Erstarren zu bringen, noch auf irgend eine Weise zu reinigen. Kocht man es aber mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich Chlorkalium ab, und man erhält wieder Dibenzyldithioäthylen, so daß es wahrscheinlich ist, daß tatsächlich eine Salzsäureanlagerung stattgefunden hat.

Dibenzyldithioacetylen.



Um das Dibenzyldithioacetylen zu erhalten, werden 5 g Dibromid 10 Minuten mit überschüssiger Kalilauge, die in 75 ccm Alkohol gelöst ist, unter Rückfluß schwach gekocht. Die anfangs helle Lösung wird dunkelrot, und Bromkali scheidet sich in reichlicher Menge ab. Man filtriert heiß von demselben ab und läßt erkalten. Aus dem Filtrat scheidet sich das Dibenzyldithioacetylen kristallinisch aus. Kocht man länger als die angegebene Zeit, so erhält man ein schmieriges Produkt, das nicht zum Kristallisieren zu bringen ist. Das ausgefallene

Acetylenderivat wird abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Bei langsamem Erkalten scheidet es sich in matten, strohgelben Nadeln ab, beim raschen Erkalten in fleischfarbigen, glänzenden Blättchen. F. P. 53°.

0,1144 g Substanz gaben 0,2973 g CO_2 und 0,0556 g H_2O,
0,0815 g „ „ 0,1426 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}S_2$ (Mol.-Gew. 270,23).

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,05%	70,90%
H	5,22%	5,43%
S	23,74%	24,02%
	100,01%	100,33%.

Dibenzyldithioäthan.

Nachdem auf die angegebene Art und Weise das Dibenzyldithioäthylen und das Dibenzyldithioacetylen erhalten worden waren, war es interessant, auch das Dibenzyldithioäthan darzustellen, das einer Reihe von Reaktionen fähig ist, deren die obigen Produkte nicht fähig sind. Da die Versuche, an die Doppelbindung des Dibenzyldithioäthylens Wasserstoff anzulagern, fehlschlugen, wurde mit Erfolg versucht, die gesuchte Substanz durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Benzylmerkaptan direkt zu bekommen.

$$2\,C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot Na + C_2H_4Br_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + 2\,NaBr.$$

12 g Benzylmerkaptan werden in 120 ccm einer 6%igen alkoholischen Natronlauge gelöst, unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und 14 g Äthylenbromid, das in

30 ccm Alkohol gelöst ist, tropfenweise zugegeben. Nach einiger Zeit scheidet sich Bromnatrium ab. Nach 2—3 stündigem Kochen ist die Reaktion zu Ende; beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe oder kräftigen Schütteln scheidet sich das Dibenzyldithioäthan kristallisiert ab. Man nutscht ab und entfernt das Bromnatrium durch Auswaschen mit Wasser.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man lange weiße Nadeln vom F. P. 38°.

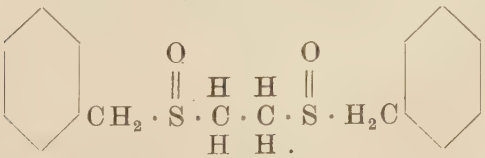
0,1881 g Substanz gaben 0,4842 g CO_2 und 0,1142 g H_2O,
0,1528 g „ „ 0,2603 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}S_2$ (Mol.-Gew. 274,24).

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,01 %	70,19 %
H	6,61 %	6,77 %
S	23,28 %	23,39 %
	100,00 %	100,35 %.

Es verdient vielleicht bemerkt zu werden, wie sich die Schmelzpunkte dieser analog zusammengesetzten Stoffe verhalten. Das Dibenzyldithioäthan schmilzt bei 38°. Verliert dieser Stoff zwei Atome Wasserstoff, so steigt der F. P., denn das Dibenzyldithioäthylen schmilzt bei 61°. Ein Verlust von weiteren zwei Wasserstoffatomen ruft ein Fallen des F. P. hervor, da das Dibenzyldithioacetylen bei 53° schmilzt:

Dibenzylsulfoxyäthan.



In abgekühlte, verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,34, die sich in einer Stöpselflasche befindet, wurde in kleinen Portionen, unter kräftigem Umschütteln, fein gepulvertes, reines Dibenzyldithioäthan eingetragen. Nach kurzer Zeit bräunte sich dieses, die Flüssigkeit nahm eine grünliche Färbung an und gleichzeitig traten reichliche Dämpfe von Stickoxyden auf. Nach Verlauf von zwei Stunden war die Reaktion zu Ende. Das anfangs braun gefärbte, dickflüssige Sulfoxyd hat sich in eine weiße feste Masse verwandelt. Man versetzt mit viel Wasser, wobei sich das Sulfoxyd in fast theoretischer Menge abscheidet. Um Spuren gebildeter Benzoesäure und noch anhaftender Salpetersäure oder salpetriger Säure zu entfernen, wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und wiederholt aus 50% Essigsäure umkristallisiert: Große weiße Blättchen vom F. P. 198°.

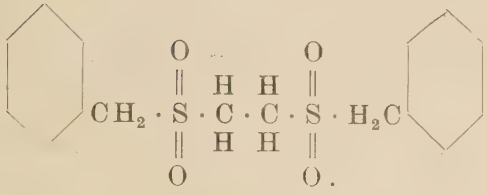
Von Wichtigkeit aber ist bei der Darstellung, daß keine konzentriertere Salpetersäure als solche vom spez. Gew. 1,34 genommen und diese gut gekühlt wird, weil sonst leicht die Reaktion sich zu rasch abspielt und die Oxydation bis zur Bildung von Benzoesäure geht.

0,1804 g Substanz gaben 0,4153 g CO_2 und 0,1014 g H_2O.

$C_{16}H_{18}S_2O_2$ (Mol.-Gew. 306,24).

Berechnet:		Gefunden:
C	62,69%	62,78%
H	5,92%	6,27%.

Dibenzylsulfonäthan.



Das oben beschriebene Sulfoxyd wurde in Eisessig gelöst und solange mit einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe des Permanganats bestehen blieb. Hierauf leitet man unter Kühlung schweflige Säure bis zur Entfärbung ein und verdünnt mit Wasser. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser und zur Entfernung etwa gebildeter Benzoesäure mit verdünnter Sodalösung aus. Um das Präparat von etwa unangegriffenem Sulfoxyd zu befreien, wurde es mit wenig Eisessig ausgekocht, in welchem das Sulfoxyd leicht, das Sulfon dagegen schwer löslich ist. Der Rückstand, der das reine Sulfon darstellt, wurde aus Anilin umkristallisiert. Große weiße perlmutterglänzende Blättchen, die bei 304° anfangen zu sublimieren.

Es ist nicht nötig, daß man zur Darstellung des Sulfons vom Sulfoxyd ausgeht, sondern man kann auch das Dibenzyldithioäthan direkt oxydieren. Zu diesem Zwecke löst man es in Eisessig und oxydiert durch langsames Eintragen von Chromsäure. Es genügt nicht, die berechnete Menge Chromsäure anzuwenden, da man sonst kein reines Produkt erhält. Man tut deshalb gut, soviel Chromsäure einzutragen, bis die Lösung etwas rot gefärbt bleibt, wozu kein großer Überschuß von Chromsäure nötig ist. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis gekühlt, und das Sulfon mit Wasser gefällt. Man

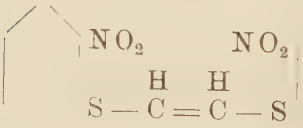
erhält so ein reines, weißes kristallinisches Produkt, das, wie oben beschrieben, behandelt und umkristallisiert wurde.

0,1770 g Substanz gaben 0,3690 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.

$C_{16}H_{18}S_2O_4$ (Mol.-Gew. 338,24).

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,77 %	56,85 %
H	5,36 %	5,43 %.

o-Dinitrodiphenyldithioäthylen.



Das zu diesem Versuche nötige o-Nitrothiophenol wurde nach der Vorschrift von Schick (Frbg. Dissert. 1906) hergestellt. Aus 100 g o-Chlornitrobenzol wurde eine Ausbeute von 80 g feuchtem o-Nitrothiophenol erlangt.

30 g feuchtes o-Nitrothiophenol werden in einer Lösung von 20 g Ätzkali in 100 ccm Alkohol gelöst und langsam mit etwas mehr als der berechneten Menge Dichloräthylen versetzt. Das Reaktionsgemisch gerät bald in lebhaftes Sieden, und das sich bildende Dinitrodiphenyldithioäthylen beginnt sich neben Chlorkalium abzuscheiden. Ist alles Dichloräthylen zugegeben und hat die Reaktion nachgelassen, so erhitzt man noch eine Stunde auf dem Wasserbade; nach dieser Zeit ist die tiefbraunrote Färbung des Merkaptids hellrot geworden.

Man läßt erkalten und filtriert das abgeschiedene Produkt ab. Um es vom Chlorkalium und von noch unverändertem Merkaptid zu befreien, wird es mit heißem Wasser ausgewaschen. Die so erhaltene Substanz ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich und kann nur aus heißem Anilin umkristallisiert werden.

Gelbe, goldglänzende Blättchen vom F.P 215°.

0,1444 g Substanz gaben 0,2025 g $BaSO_4$,
0,1579 g „ „ 0,2901 g CO_2 und
0,0453 g H_2O.

0,1500 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei
23° und
732 mm.

$C_{14}H_{10}S_2N_2O_4$ (Mol.-Gew. 334,27).

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,26%	50,07%
H	3,01%	3,28%
S	19,18%	19,25%
N	8,39%	8,56%.

Es ist nicht nötig, daß man nach der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf o-Chlornitrobenzol das Merkaptan in Freiheit setzt, sondern man kann, nachdem man noch etwas Kalilauge zugegeben hat, das Dichloräthylen direkt einwirken lassen. Die Ausbeute ist jedoch schlechter.

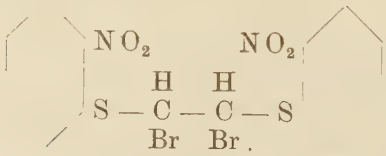
Man kann die Darstellung etwas vereinfachen, denn die Herstellung von Kaliumsulfhydrat erfordert ein langwieriges Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilauge. Es ist viel bequemer aus käuflichem Schwefelnatrium und Schwefel eine Lösung von Natriumdisulfid herzustellen. Läßt man anstatt Natriumsulfhydrat Na-

triumdisulfid auf o-Chlornitrobenzol einwirken, so erhält man anstatt des Merkaptans, das bei den obigen Versuchen als Ausgangsmaterial gedient hat, dessen Disulfid.

Nun haben aber Fromm und Wittmann*) gezeigt, daß man mittels alkoholischer Kalilauge in Gegenwart von Benzylchlorid das p-Dinitrodiphenyldisulfid spalten kann und daß man hiebei den p-Nitrophenylthiobenzyläther bekommt. Es wurde deshalb versucht, das o-Dinitrodiphenyldisulfid in Anwesenheit von Dichloräthylen zu spalten und zu dem Dinitrodiphenyldithioäthylen zu kommen. Der Versuch hatte den gewünschten Erfolg.

Zur Darstellung des o-Dinitrodiphenyldisulfids werden 30 g o-Chlornitrobenzol in 100 ccm Alkohol gelöst und tropfenweise mit Natriumdisulfid versetzt, das durch Lösen von 17 g Schwefelnatrium in wenig Wasser und Kochen mit 3,2 g Schwefel erhalten worden war. Man kocht ungefähr eine Stunde und läßt erkalten. Nach einiger Zeit scheidet sich das Disulfid kristallisiert in fast theoretischer Menge aus. Man nutscht ab und wäscht mit Wasser nach. Es ist nicht nötig, daß man es umkristallisiert, sondern man kann es sofort, genau auf dieselbe Art wie das Merkaptan, auf o-Dinitrodiphenyldithioäthylen weiter verarbeiten.

o-Dinitrodiphenyldithioäthylendibromid.



*) Ber. 1908, Bd. 41. S. 2264.

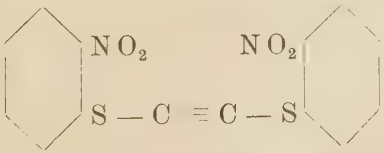
Das o-Dinitrodiphenyldithioäthylen wird in sehr viel Chloroform suspendiert und in der Kälte tropfenweise mit der berechneten Menge Brom versetzt. Das Brom wird sofort aufgenommen und das Dinitrodiphenyldithioäthylen geht allmählich in Lösung. Die Aufnahme des Broms ist beendigt, wenn die rote Farbe desselben bestehen bleibt. Man entfernt das überschüssige Brom durch Schütteln mit stark verdünnter Natronlauge, versetzt mit viel Alkohol und läßt das Ganze einige Zeit in der Kälte stehen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Dibromid in zitronengelben Prismen ab, die aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 132° unter Zersetzung.

0,1992 g Substanz gaben 0,1897 g $BaSO_4$,
0,2016 „ „ „ 10,35 ccm N bei 23° und 744 mm.

$C_{14}H_{10}S_2N_2O_4Br_2$ (Mol.-Gew. 494,19).

Berechnet:		Gefunden:
S	12,97%	13,07%
N	5,68%	5,62%.

o-Dinitrodiphenyldithioacetylen.



2 g des oben beschriebenen Dibromids werden in 150 ccm Alkohol gelöst und tropfenweise mit heißer, überschüssiger Kalilauge versetzt. Jeder einfallende

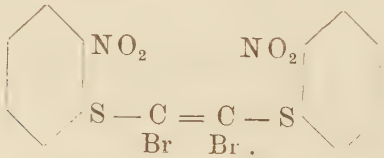
Tropfen erzeugt eine rote Färbung, die aber sofort verschwindet und erst am Ende der Reaktion bestehen bleibt. Das o-Dinitrodiphenyldithioacetylen fällt sofort als gelber kristallinischer Niederschlag aus. Man filtriert heiß und entfernt das Bromkalium durch Nachwaschen mit Wasser. Aus Chloroform erhält man gelbe Nadeln, die bei 225° schmelzen. Erhitzt man wenig Grade über die Schmelztemperatur, so explodiert die Substanz.

0,1690 g Substanz gaben 0,2391 g $BaSO_4$.
0,1624 g „ „ 12,9 ccm N bei 28° und 746 mm.

$C_{14}H_8S_2N_2O_4$ (Mol.-Gew. 332,26).

Berechnet:	Gefunden:
N 8,43%	8,50%
S 19,29%	19,42%.

o-Dinitrodiphenyldithioacetylendibromid.



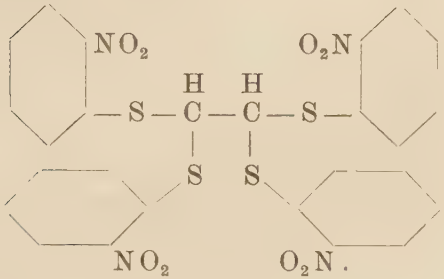
Man löst das o-Dinitrodiphenyldithioacetylen in Chloroform und läßt aus einer Bürette zu der gut gekühlten Lösung solange Brom fließen, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird. Dies tritt ein, wenn auf jedes Molekül der Acetylenverbindung je ein Molekül Brom hinzugegeben ist. Auch bei weiterem Stehen wird kein weiteres Halogen mehr aufgenommen. Man versetzt mit Alkohol, worauf nach kurzer Zeit sich gelbe Blättchen abscheiden, die aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert werden. F.P. 209° ohne Zersetzung.

0,1126 g Substanz gaben 0,0873 g AgBr,
0,1494 g „ „ 7,75 ccm N bei 19° und 745 mm.

$C_{14}H_8S_2N_2O_4Br_2$ (Mol.-Gew. 492,18).

Berechnet:	Gefunden:
N 5,70%	5,80%
Br 32,49%	32,99%.

Tetra-o-Nitrophenylmerkaptal des Glyoxals.



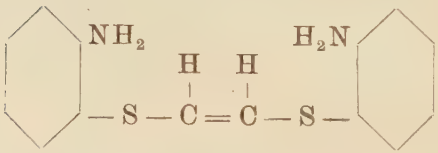
5 g o-Dinitrodiphenyldithioäthylendibromid werden in 300 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 2 Mol. o-Nitrothiophenol, das in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst ist, in der Siedehitze tropfenweise versetzt. Die rote Farbe der Merkaptidlösung verschwindet sofort; bleibt sie bestehen, so ist die Reaktion zu Ende. Man filtriert heiß von dem abgeschiedenen Bromkalium ab und läßt erkalten. Hiebei scheidet sich das Merkaptal in kristallinischer Form ab. Man kristallisiert aus Eisessig um. Gelbe Nadeln, F. P. 178°.

0,1099 g Substanz gaben 0,1612 g $BaSO_4$;
0,1942 g „ „ 15,5 ccm N bei 26° und 747 mm.

$C_{26}H_{18}N_4O_8S_4$ (Mol.-Gew. 642,41).

Berechnet:	Gefunden:
N 8,72%	8,66%.
S 19,96%	20,12%.

o-Diamidodiphenyldithioäthylen.



5 g Dinitrodiphenyldithioäthylen werden in 100 ccm einer 20%igen Natronlauge suspendiert, zum Sieden erhitzt und in kleinen Portionen mit 25 g trockenem Natriumhydrosulfit versetzt. Es findet eine heftige Reaktion statt, so daß man die Flamme entfernen muß. Ist alles Natriumhydrosulfit zugegeben und hat die Reaktion nachgelassen, so kocht man noch ungefähr ½ Stunde. Nach dieser Zeit ist vollständige Lösung eingetreten und die Flüssigkeit farblos geworden. Das Ganze läßt man längere Zeit in einer Kältemischung stehen, wobei sich die Base zusammen mit organischen Salzen abscheidet.

Man saugt den Niederschlag scharf ab und trocknet ihn im Vakuumexsikkator. Um aus diesem Gemisch die Base zu isolieren, wird das staubtrockene Material mit absolutem Alkohol mehrmals extrahiert, der Alkohol

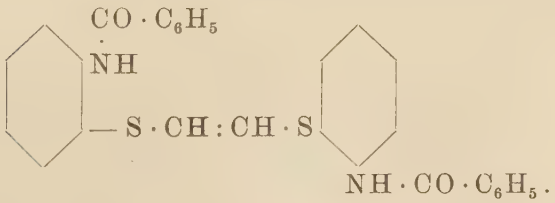
durch Abdampfen stark eingeengt und die freie Base mit Wasser gefällt. Aus 50%igem Alkohol erhält man kleine, weiße, glitzernde Blättchen vom F.P. 67°. Die Base ist sehr beständig.

0,1252 g Substanz gaben 0,2136 g $BaSO_4$,
0,1542 g „ „ 14 ccm N bei 18° und 742 mm.

$C_{14}H_{14}S_2N_2$ (Mol.-Gew. 274,3).

Berechnet:	Gefunden:
N 10,24%	10,20%
S 23,38%	23,42%.

o-Dibenzoylamidodiphenyldithioäthylen.



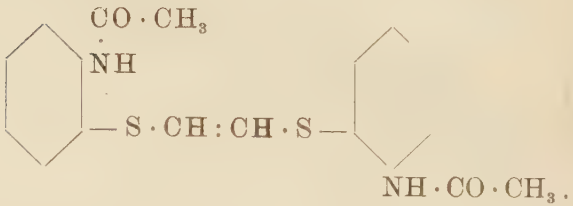
Die freie reine Base wird in einer Stöpselflasche solange mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt, bis sie vollständig in Lösung gegangen ist. Um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, wird solange mit Natronlauge geschüttelt, bis sein Geruch vollständig verschwunden ist. Hiebei fällt die Benzoylverbindung als schmutziggraue amorphe Masse aus. Aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Prismen vom F.P. 132°.

0,1012 g Substanz gaben 0,0994 g $BaSO_4$.
0,1394 g „ „ 7,1 ccm N bei
14° und
751 mm.

$C_{28}H_{22}S_2N_2O_2$ (Mol.-Gew. 482,32).

Berechnet:	Gefunden:
S 13,29	13,48
N 5,82	5,88.

o-Diacetamidophenyldithioäthylen.



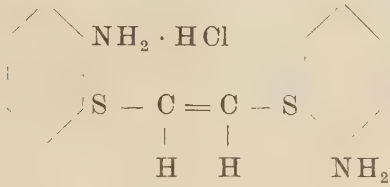
Das Diamin wird mit überschüssigem, frisch destilliertem Essigsäureanhydrid solange schwach erwärmt, bis es vollständig in Lösung gegangen ist. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Kochen mit Wasser zerstört. Beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich die Diacetylverbindung kristallisiert ab. Aus verdünntem Alkohol erhält man weiße glitzernde Blättchen vom F. P. 159°.

0,1706 g Substanz gaben 12,1 ccm N bei
19° und
738 mm.

$C_{18}H_{18}N_2S_2O_2$ (Mol.-Gew. 358,33).

Berechnet:	Gefunden:
N 7,83%	7,87%.

Salzsaures Salz des o-Diamins.



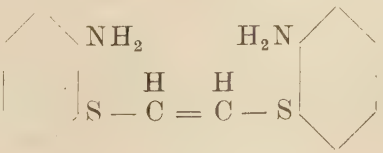
Die freie Base wurde in einer Mischung von einem Teil konz. Salzsäure und zwei Teilen Wasser unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in stahlblauen Nädelchen ab, die aber beim Aufkochen die blaue Farbe verlieren und weiß werden. Man filtriert und kristallisiert aus Wasser um. F. P. 201°.

0,1387 g Substanz gaben 0,1152 g AgCl.

$C_{14}H_{12}S_2N_2Cl_2$ (Mol.-Gew. 347,21).

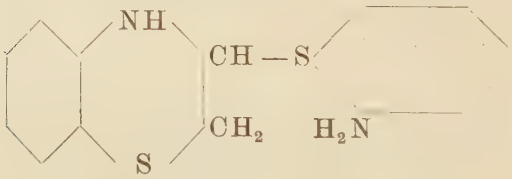
Berechnet:	Gefunden:
Cl 20,42%	20,54%.

Alle die bisher beschriebenen Versuche gaben keinen Anlaß zu zweifeln, daß dem o-Diamidodiphenyldithioäthylen die bisher verwendete Formel



zukomme. Erst der Versuch, das Diamin zu tetrazotieren, hat zu solchen Zweifeln Anlaß gegeben. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diamin sollte zunächst dazu dienen, das Diamin über die Tetrazoverbindung nach dem Sandmeyerschen Verfahren in das Dinitril überzuführen. Ein solches Dinitril hätte als neues Ausgangsmaterial für eine Thioindigodarstellung dienen können. Es hat sich indessen gezeigt, daß das salzsaure Salz des Diamins nur mit einem Molekül des Nitrits reagiert. Man erhielt also anstatt einer Tetrazo- eine Diazoverbindung, welche wohl kuppelt und Farbstoffe bildet, sich indessen zur Herstellung eines Dinitrils nicht geeignet erwies.

Da im folgenden gezeigt werden kann, daß das entsprechende p-Diamin sich ohne weiteres tetrazotieren läßt, so kann man annehmen, daß entweder die eine Aminogruppe des o-Diamin an der Diazotierung sterisch behindert wird oder daß sie von der benachbarten Äthylengruppe etwa in folgender Form



fixiert worden ist.

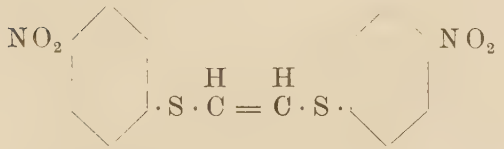
Farbstoffe.

Das auf obige Weise erhaltene salzsaure Salz wurde in Wasser suspendiert, gut gekühlt und bis zum Auftreten der Jodkaliumstärkereaktion mit Natriumnitritlösung versetzt. Die auf diese Weise dargestellte Diazolösung wurde mit einem Molekül verschiedener Sulfo-

säuren gekuppelt; die Farbstoffe wurden ausgesalzen und 2%ige Ausfärbungen auf Wolle hergestellt. Die wasserlöslichen Farbstoffe mit den folgenden Stoffen färben Wolle:

mit α-Naphtoldisulfosäure 1, 4, 8, braunrot,
mit α-Naphtoldisulfosäure 1, 3, 8, lachsfarbig,
mit 1-Amido-8-Naphtol-3,6-Disulfosäure violett,
mit 2-Amido-8-Naphtol-6-Sulfosäure braunrot,
mit Dioxynaphtalin-2,6-disulfosaurem Natrium dunkelrot an.

p-Dinitridiphenyldithioäthylen.



Das zu diesem Versuche nötige p-Nitrothiophenol wurde nach der von Kulenkampff gegebenen Vorschrift dargestellt. (Freib. Dissert. 1906.)

30 g Nitrothiophenol werden in einer Lösung von 19 g Kalilauge in 500 ccm Alkohol in das Merkaptid verwandelt, zum Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter langsam 12 g Dichloräthylen zugegeben. Nach wenigen Minuten beginnt sich eine kristallisierte Substanz abzuscheiden. Nachdem alles Dichloräthylen zugegeben ist, erhitzt man noch zwei Stunden auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden. Sobald die anfangs dunkelrote Lösung hellrot geworden ist, ist die Reaktion zu Ende. Nach dem Erkalten saugt man den Nieder-

schlag ab und befreit ihn durch Nachwaschen mit heißem Wasser vom Chlorkalium und noch unveränderten Merkaptid. Aus Benzol kristallisiert das Dinitroderivat in zentimeterlangen gelben Balken mit Kristallbenzol, die an der Luft verwittern. F. P. der benzolfreien Verbindung 126°.

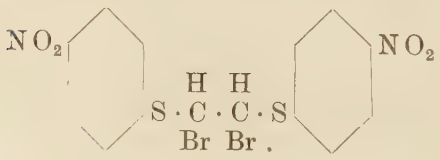
In diesem Falle empfiehlt es sich nicht, anstatt des Merkaptans das Disulfid zu verwenden, da sich dadurch die Ausbeute wesentlich verschlechtert.

0,1328 g Substanz gaben 0,1868 g $BaSO_4$,
0,1486 g „ „ 0,2731 g CO_2 und 0,0422 g H_2O,
0,1468 g „ „ 11,6 ccm N bei 23° und 732 mm.

$C_{14}H_{10}S_2N_2O_4$ (Mol.-Gew. 334,27).

Berechnet:		Gefunden:
C	50,26%	50,12%
H	3,01%	3,18%
S	19,18%	19,30%
N	8,39%	8,52%.

p-Dinitrodiphenyldithioäthylendibromid.



Das p-Dinitrodiphenyldithioäthylen wurde in der entsprechenden Menge Chloroform gelöst und tropfenweise mit der berechneten Menge Brom versetzt. Man verdunstet das Chloroform und kristallisiert den Rückstand aus Chloroform und Ligroin um. Gelbe Nadeln, die bei 137° unter Zersetzung schmelzen.

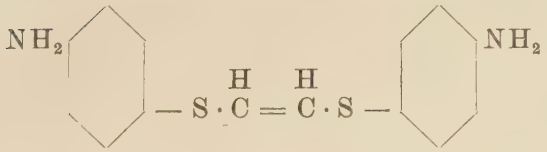
0,1690 g Substanz gaben 0,1294 g AgBr.

$C_{14}H_{10}S_2N_2O_4Br_2$ (Mol.-Gew. 494,19).

Berechnet:	Gefunden:
Br 32,26%	32,58%.

Die Versuche, aus obigem Dibromid das p-Dinitrodiphenyldithioacetylen zu erhalten, schlugen fehl, da man ein verharztes Reaktionsprodukt erhielt, aus dem kein einheitliches, kristallisiertes Produkt zu isolieren war.

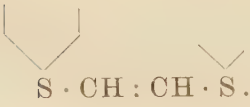
p-Diamidodiphenyldithioäthylen.



5 g des Dinitrodiphenyldithioäthylens werden in einer Lösung von 17 g Natron in 300 ccm Wasser suspendiert und bei Siedehitze langsam und in kleinen Portionen mit trockenem Natriumhydrosulfid versetzt. Nach einem 2—3stündigem Kochen hat sich die Substanz größtenteils gelöst. Man filtriert von dem Ungelösten ab und läßt langsam erkalten. Hiebei scheidet sich das Diamin

in großen weißen Flocken ab, die abfiltriert und durch Aufstreichen auf einen Tonteller getrocknet werden. Man muß die Base sofort weiter verarbeiten, da sie schon nach einigen Minuten anfängt, sich unter Gelbfärbung zu zersetzen. Da sie nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde von einer Analyse abgesehen und sie zur Charakterisierung in die Diacetylverbindung übergeführt.

p-Diacetamidodiphenyldithioäthylen.



Das Diamin wird etwa mit dem dreifachen der berechneten Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids bis zum beginnenden Sieden erhitzt, wobei die Base in Lösung geht. Man versetzt hierauf mit Wasser und zerstört durch Kochen mit demselben das überschüssige Essigsäureanhydrid. Nach dem Erkalten scheidet sich das Diacetylderivat in reichlicher Menge kristallinisch ab. Aus verdünnter Essigsäure schießen Blättchen vom F.P. 194° an.

0,1233 g Substanz gaben 0,1630 g $BaSO_4$,
0,1220 g „ „ 8,8 ccm N bei 22° und 743 mm.

$C_{18}H_{18}N_2S_2O_2$ (Mol.-Gew. 358,33).

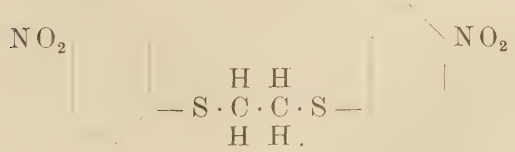
Berechnet:		Gefunden:
N	7,83%	7,93%
S	17,89%	18,14%.

Farbstoffe.

5 g Diamin werden mit einer Mischung von 20 g konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Wasser erwärmt, worauf das anfangs ausgeschiedene Chlorhydrat in Lösung geht. Kühlt man die Lösung unter Reiben mit einem Glasstabe rasch ab, so scheidet sich das Chlorhydrat in ganz feinen, leicht tetrazotierbaren Kristallen ab. Das so erhaltene salzsaure Salz wird solange mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser versetzt, bis man mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachweisen kann. Die so erhaltene dunkelgelbe Tetrazolösung wurde mit verschiedenen Sulfosäuren gekuppelt. Zu diesem Zwecke versetzt man mit der berechneten Menge der unten angegebenen Sulfosäuren, die in Natriumcarbonatlösung gelöst sind, und gibt noch soviel Natriumcarbonat hinzu, daß die Lösung neutral reagiert. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden stehen gelassen und dann allmählich erhitzt, ohne daß ein Entweichen von Stickstoff eintritt. Die auf diese Art erhaltenen Farbstoffe werden mit Kochsalz ausgesalzen. Die wasserlöslichen Farbstoffe färben Wolle:

mit 2-Amido-8-Naphtol-6-Sulfosäure blaurot,
mit β-Naphtolmonosulfosäure-2,6 lachsrot,
mit α-Naphtoldisulfosäure-1, 3, 8 rot mit Stich ins Blaue,
mit Dioxinaphtalindisulfosaurem Natrium (2, 6, 8) violett.

p-Dinitrodiphenyldithioäthan.



Zur Herstellung dieses Stoffes wurde etwas anders verfahren als bei der Darstellung des Dibenzyldithioäthans. Es empfiehlt sich, in diesem Falle das Alkali zuletzt zuzugeben, da man sonst ein schmieriges Reaktionsprodukt erhält.

Zu diesem Zwecke werden 10 g p-Nitrothiophenol in 100 ccm Alkohol gelöst, 6 g Äthylenbromid zugegeben und zum Kochen erhitzt. Hiezu läßt man aus einem Tropftrichter sehr langsam eine alkoholische Alkalilösung fließen. Die rote Farbe des Merkaptids, die sich beim Einfallen der Alkalitropfen bildet, ist in kurzer Zeit verschwunden. Das Ende der Reaktion kann man leicht daran erkennen, daß der einfallende Tropfen der Alkalilösung keine rote Farbe mehr erzeugt. Das gebildete Dinitrodiphenyldithioäthan ist größtenteils mit dem abgeschiedenen Bromkalium ausgefallen. Der Rest scheidet sich beim Erkalten aus. Man nutscht ab und entfernt das Bromkalium durch Nachwaschen mit Wasser. Aus Eisessig schießen gelbe Prismen vom F.P. 134° an.

0,0992 g Substanz gaben 0,1816 g CO_2 und 0,0334 g H_2O,
0,1458 g „ „ 0,2024 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}S_2O_4N_2$ (Mol.-Gew. 336,28).

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,96%	49,94%
H	3,59%	3,76%
S	19,06%	19,06%.

Zum Schlusse seien noch einmal die vorstehenden Resultate zusammengestellt:

1. Diäthyldithioäthylen, $C_6H_{12}S_2$, wasserhelles Öl, Sdp. 107°, unter 13 mm.
2. Dibenzyldithioäthylen, $C_{16}H_{16}S_2$, weiße Nadeln, F. P. 61°.
3. Trockene Destillation des Dibenzyldithioäthylens. Zersetzungstemperatur 210°.
   Isolierte Zersetzungsprodukte: Schwefelwasserstoff, Toluol, Benzylmerkaptan, Stilben.
4. Dibenzyldithioäthylendibromid, $C_{16}H_{16}S_2Br_2$, weiße Nadeln, F. P. 73—74°.
5. Dibenzyldithioacetylen, $C_{16}H_{14}S_2$, strohgelbe Nadeln, F. P. 53°.
6. Dibenzyldithioäthan, $C_{16}H_{18}S_2$, weiße Nadeln, F. P. 38°.
7. Dibenzylsulfoxyäthan, $C_{16}H_{18}S_2O_2$, weiße Blättchen, F. P. 198°.
8. Dibenzylsulfonäthan, $C_{16}H_{18}S_2O_4$, weiße Blättchen, die bei 304° sublimieren.
9. o-Dinitrodiphenyldithioäthylen, $C_{14}H_{10}S_2N_2O_4$, gelbe Blättchen, F. P. 215°.
10. o-Dinitrodiphenyldithioäthylendibromid, $C_{14}H_{10}S_2N_2O_4Br_2$, gelbe Prismen, F. P. 132°.
11. o-Dinitrodiphenyldithioacetylen, $C_{14}H_8S_2N_2O_4$, gelbe Nadeln, F. P. 225°.
12. o-Dinitrodiphenyldithioacetylendibromid, $C_{14}H_8S_2N_2O_4Br_2$, gelbe Blättchen, F. P. 209°.
13. Tetra-o-Nitrophenylmerkaptal des Glyoxals, $C_{26}H_{18}N_4O_8S_4$, gelbe Nadeln, F. P. 178°.
14. o-Diamidodiphenyldithioäthylen, $C_{14}H_{14}S_2N_2$, weiße Blättchen, F. P. 67°.
15. o-Dibenzamidodiphenyldithioäthylen, $C_{28}H_{22}S_2N_2O_2$, farblose Prismen, F. P. 132°.
16. o-Diacetamidodiphenyldithioäthylen, $C_{18}H_{18}N_2S_2O_2$, weiße Blättchen, F. P. 159°.

17. Salzsaures Salz des Diamidodiphenyldithioäthylens, $C_{14}H_{12}S_2N_2Cl_2$, Nadeln, F. P. 201°.
18. p-Dinitrodiphenyldithioäthylen, $C_{14}H_{10}S_2N_2O_4$, gelbe Balken, F. P. 126°.
19. p-Dinitrodiphenyldithioäthylendibromid, $C_{14}H_{10}S_2N_2O_4Br_2$, gelbe Nadeln, F. P. 137°.
20. p-Diamidodiphenyldithioäthylen, $C_{14}H_{14}S_2N_2$.
21. Diacetamidodiphenyldithioäthylen, $C_{18}H_{18}N_2S_2O_2$, Blättchen, F. P. 194°.
22. p-Dinitrodiphenyldithioäthan, $C_{14}H_{12}S_2O_4N_2$, gelbe Prismen, F. P. 134°.

Vorliegende Arbeit wurde in der philosophischen Abteilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B. im Wintersemester 1908/09 begonnen und im Wintersemester 1909 10 vollendet.

Herrn Professor Dr. Fromm, auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, sei für seine liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat die Versicherung meiner aufrichtigen Dankbarkeit dargebracht.

Herrn Professor Dr. Gattermann bin ich für sein Wohlwollen und das rege Interesse, welches er meiner Arbeit jederzeit entgegenbrachte, zu großem Dank verpflichtet.